

## NOVEL SYNTHETIC HOMO AND HETEROPOLYSACCHARIDE AND MANUFACTURE

**Patent number:** JP60181102  
**Publication date:** 1985-09-14  
**Inventor:** JIYON ZUISHION TSUAI; MAATEIN EMU TESURAA  
**Applicant:** NAT STARCH CHEM CORP  
**Classification:**  
- **International:** C08B11/04; C08B31/08; C08B37/14; C08B11/00;  
C08B31/00; C08B37/00; (IPC1-7): C08B37/00  
- **European:** C08B11/04; C08B31/08; C08B37/14D  
**Application number:** JP19850019375 19850205  
**Priority number(s):** US19840577463 19840206

**Also published as:**

EP0153501 (A)  
 EP0153501 (A)  
 EP0153501 (B)

[Report a data error](#)

Abstract not available for JP60181102

Abstract of corresponding document: **EP0153501**

Mono- and polysaccharides comprising one to about 20 saccharide units which also contain a reducing carbon atom are reacted with 3-halo-1,2-propanediol in the presence of a cationic exchange resin to form 3-halo-2-hydroxypropyl glycosides or glycidyl glycosides. These glycosides react with natural polysaccharides such as starch and plant gums to form novel synthetic homo- and heteropolysaccharide with pendant saccharide side chains.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-181102

⑫ Int. Cl. 4  
C 08 B 37/00識別記号 庁内整理番号  
7133-4C

⑬ 公開 昭和60年(1985)9月14日

審査請求 有 発明の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 新規な合成のホモ及びヘテロポリサツカライド及びその製造法

⑮ 特願 昭60-19375

⑯ 出願 昭60(1985)2月5日

優先権主張 ⑰ 1984年2月6日 ⑮ 米国(US) ⑯ 577463

⑰ 発明者 ジョン・ズイシオン・ツアイ アメリカ合衆国、ニュージャージー州、ベル・ミード、ロース・ブルツク・ロード、94

⑰ 発明者 マーティン・エム・テスラー アメリカ合衆国、ニュージャージー州、エデソン、ダーウィン・ブルバード、507

⑰ 出願人 ナショナル・スター チ・アンド・ケミカル・コーポレイション アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州、プリツジウーター、ファインダー・アベニュー、10

⑰ 代理人 弁理士 江崎 光好 外1名

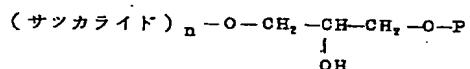
## 明細書

## 1. 発明の名称

新規な合成のホモ及びヘテロポリサツカライド及びその製造法

## 2. 特許請求の範囲

## 1. 一般式



(ここで P-O は澱粉、ガム及びセルロースから成る群から選ばれたポリサツカライド分子を示し、(サツカライド)<sub>n</sub>-O- はモノ又はポリサツカライドを示し、ここで O は(サツカライド)<sub>n</sub> の末端サツカライド環中のグリコシド炭素原子に結合しており、n は 1 ~ 20 である)を持つホモ又はヘテロポリサツカライドエーテル誘導体。

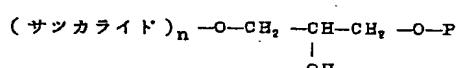
2. (サツカライド)<sub>n</sub> のサツカライド単位がグルコース、キシロース、マルトース及びフルクトースより成る群から選ばれる特許請求の範囲第1項記載の誘導体。

3. サツカライド単位がグルコースであり、n が 1 ~ 10 である特許請求の範囲第2項記載の誘導体。

4. P-O が澱粉分子又はガム分子を示す特許請求の範囲第3項記載の誘導体。

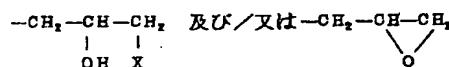
5. ガムがグアーガム又はいなごまめガムである特許請求の範囲第4項記載の誘導体。

## 6. 一般式



(ここで P-O は澱粉、ガム及びセルロースから成る群から選ばれたポリサツカライド分子を示し、(サツカライド)<sub>n</sub>-O- はモノ又はポリサツカライドを示し、ここで O は(サツカライド)<sub>n</sub> の末端サツカライド環中のグリコシド炭素原子に結合しており、n は 1 ~ 20 である)を持つホモ又はヘテロポリサツカライドエーテル誘導体を作る方法において、(a) 澱粉、ガム及びセルロースから成る群から選ばれたポリサツカライドベースを、乾

焼したポリサツカライドベースに対して  
0.1 ~ 100 重量% の、一般式 (サツカラ  
イド)  $n$  - O - R (ここで R は



であり、X は塩素又は臭素である) を持つ  
グリコシド反応剤と反応させること、及び  
(b) 得たエーテル誘導体を分離すること  
の各段階を包含する方法。

7. ポリサツカライドベースが澱粉ベースであ  
り、反応が水性媒体中で 11 ~ 13 の pH で

20 ~ 95 ℃ の温度で 0.5 ~ 20 時間行われ  
る特許請求の範囲第 6 項記載の方法。

8. ポリサツカライドベースがガムベースであ  
り、反応が水混和性溶剤、及び乾燥ガムに対  
して 0.05 ~ 20 % 過剰アルカリを含む水性  
媒体中で 15 ~ 100 ℃ で 0.5 ~ 20 時間行  
われる特許請求の範囲第 6 項記載の方法。

9. グリコシド反応剤は、モノサツカライド、  
又は還元性炭素原子を含みかつ約 20 個まで

のサツカライド単位を持つポリサツカライド  
をカチオン交換樹脂の存在下で過剰の 3 - ハ  
ロ - 1,2 - ブロバンジオールと反応させること  
により作られたものである特許請求の範囲  
第 6 項記載の方法。

10. 3 - ハロ - 1,2 - ブロバンジオールが 3 -  
クロル - 又は 3 - ブロム - 1,2 - ブロバンジ  
オールであり、カチオン交換樹脂がスルホン  
化架橋ポリスチレンである特許請求の範囲第  
9 項記載の方法。

### 5. 発明の詳細を説明

本発明は、新規な合成のホモ及びヘテロポリ  
サツカライド (多糖類) 及びその製造法に関する。

天然に生じた多くのヘテロポリサツカライド  
がある。カラジーナン、キサンタン、アラビア  
ガム及びクアーガムなどのヘテロポリサツカ  
ライドはそれぞれ、そのポリマー構成に影響され  
る独特のレオロジー的増粘及び溶液安定化特性  
を示す。

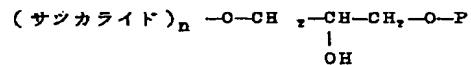
サツカライド又はオリゴサツカライド単位側  
鎖を持つ種々の多糖類が作られている。たとえ  
ば H. Roberts, "Starch : Chemistry and Tech-  
nology", Vol. II, Academic Press, New York  
(1967), 332 ページは、フェニルビラノシ  
ドからのアルカリ触媒されるトランスクリコシ  
ド化又はポリ - ロ - アシルグリコシルプロマイ  
ドによるアミロースへのトリテル基の、過塩素  
酸銀触媒される置換などの方法により、アミロ  
ースがアミロース、D - グルコース、マルト  
ース、又はセロビオースならびに 3 又は 4 以上の  
D - グルコース単位を含むより長い鎖により置  
換されることを教示する。

アミロベクチン分子中に D - ガラクトース単  
位を導入するための酸触媒されるトランスクリ  
コシド化もまた記載されている。

グリコシド (配糖体) 製造の公知法は、還元  
性末端基のヒドロキシル (これはハロゲン化又  
はオルトエステルされうる) の他の全てのサツ  
カライドのヒドロキシル基を選択的に保護し

(即ちアセチル化により)、グリコシドを作り、  
そして次に保護基を除去するためのものである。  
この方法はモノ及びジサツカライドグリコシド  
において用いられるが、より大きなポリサツカ  
ライドのヒドロキシル基の選択的保護は、グリ  
コシド合成の第一段階としてたとえ不可能でな  
いとしても非実際的である。

グリコシドはまた、モノ又はポリサツカライ  
ドを強酸触媒の存在下で高められた温度でアル  
コールと反応させることにより、総てのサツカ  
ライドヒドロキシル基を保護することなく作ら  
れた。米国特許第 3,931,148 号 (1976  
年 1 月 6 日、W. Langdon) 明細書は、モノサツ  
カライド及びモノサツカライドに加水分解しう  
るポリサツカライド (澱粉及びセルロースを含  
む) を 3 - クロル - 1,2 - ブロバンジオールと、  
反応物に対して約 0.01 ~ 2.0 重量% の酸触媒  
のもとで反応させることにより 3 - クロル - 2  
- ヒドロキシプロピルモノ及びポリサツカライ  
ドグリコシドを作ることを記載する。続く実施



例でより詳しく記述されるこの手順は著しく加水分解された生成物を作り、これはたぶん高い反応温度で酸によりひき起こされた炭化のため暗色である。

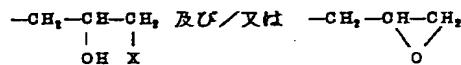
モノサツカライドグリコシドの製造において触媒として、カチオン交換樹脂が用いられた。たとえば、G. Bollenback, "Glycosidation", Methods in Carbohydrate Chemistry, Academic Press, Inc., New York, Vol. II, 1963, 326 ~ 327 ページは、カチオン交換樹脂の存在下で還流下に無水 D-グルコースをメタノールと反応させ、そしてグリコシドを回収することによりメチル-D-グルコピラノシドを作ることを記載する。Bollenback は、スルホン化架橋ポリスチレン、スルホン化フェノール類、スルホン化炭のような樹脂がこの結合反応において触媒として成功裡に用いうることを報告する。それらは次に、沪過により除かれ、後に再使用できる。

本発明は、一般式

(ここで P-O は澱粉、ガム及びセルロースから成る群から選ばれたポリサツカライド分子を示し、(サツカライド)<sub>n</sub>-O- はモノ又はポリサツカライドを示し、ここで O は(サツカライド)<sub>n</sub> の末端サツカライド環中のグリコシド炭素原子に結合しており、n は 1 ~ 20 である)を持つホモ又はヘテロポリサツカライドエーテルを提供する。

本発明はまた、上述のホモ又はヘテロポリサツカライドエーテル誘導体を作る方法を提供する。それは

(a) 澱粉、ガム及びセルロースから成る群から選ばれたポリサツカライドベースを、乾燥したポリサツカライドベースに対して 0.1 ~ 1.00 重量 % の、一般式 (サツカライド)<sub>n</sub>-O-R (ここで R は



であり、ここで X は塩素又は臭素である)を持つグリコシド反応剤と反応させること、及び

(b) 得たエーテル誘導体を分離することの各段階を包含する。ポリサツカライドベースが澱粉であるとき、反応は典型的には 11 ~ 13 の pH で、好ましくは 24 ~ 45 °C の温度で 6 ~ 16 時間行われる。ポリサツカライドベースがガムである場合、反応は典型的には、水混和性溶媒及び乾燥ガムに対して 0.05 ~ 2.0 % 過剰アルカリを含む水性媒体中で 15 ~ 100 °C で 0.5 ~ 2.0 時間行われる。

本発明は更に、上述のグリコシド反応剤すなわち 3-ハロ-2-ヒドロキシプロビルグリコシドを作る方法を提供する。それは、モノサツカライド、又は置換炭素原子を含みかつ約 20 個までのサツカライド単位を持つポリサツカライドを、カチオン交換樹脂の存在下で過剰の 3-ハロ-1,2-プロパンジオールと反応させることを包含する。

カチオン交換樹脂を用いることにより、モノ及びポリサツカライドグリコシドを温和な温度で炭化することなく(得た生成物が淡色であることにより示される)作ることができ。加えて、触媒が沪過により容易に除去できるので、酸触媒される系におけるように中和段階が必要とされない。更に、ポリサツカライドのグリコシドを、僅か最小の減成が起るのみで作ることができる。

グリコシドは、置換炭素原子を含むモノ及びポリサツカライドから作ることができる。末端サツカライド環に存在するこの炭素原子はアルコールと反応して、用いられるモノ又はポリサツカライドに依存してアセタール又はケタール結合により結合されるグリコシド生成物を形成することができる。

グリコシド反応剤の製造で用いうるモノサツカライドとしては、グルコース、フルクトース、ソルボース、マンノース、ガラクトース、タロース、アロース、アルトロース、グロース、ア

イドース (idose) 、アラビノース、キシロース、リキソース、リボース及び他の類似のモノサツカライトが挙げられる。

グリコシドの製造で用いられるポリサツカライトとしては、マルトース、ゲンチオビオース、ラクトース、オロビオース、5 以上のデキストロース当量 (DE) を持つ糖粉のマルトデキストリン及び約 20 個以下のサツカライト単位より成る類似の他のポリサツカライトが挙げられる。

#### A グリコシドの製造

本プロセスは、カチオン交換樹脂の存在下でモノ又はポリサツカライトを過剰の 3- ハロ -1,2- ブロバンジオールと反応させることを含む。反応は、搅拌下に約 55 ~ 80 °C で、好ましくは 60 ~ 65 °C で、約 3 ~ 20 時間、好ましくは 6 ~ 8 時間かけて行われる。好ましい低い温度及び短い反応時間を用いることにより、オリゴサツカライト形成及びポリサツカライト減成の量が低減されることが発見

された。反応完了後に、カチオン交換樹脂を除くために、混合物を沪過する。次に 3- ハロ -2- ヒドロキシプロビルグリコシドを得るために過剰のジオールを多数の方法たとえば減圧蒸留又は有機溶剤での洗浄により除くことができる。モノサツカライトグリコシド反応剤を作る場合、ジオールは減圧蒸留で、好ましくは約 80 °C の温度、2 mmHg の圧力でグリコシドから除去できる。蒸留後にグリコシドは所望により、アセトンのような有機溶剤で洗うことができる。ポリサツカライトで作られたグリコシドは減圧蒸留で回収できるが、しかし約 60 °C より高い蒸留温度はいく分の減成を起こすかも知れない。これらグリコシドは好ましくは、グリコシド / ジオール混合物を有機溶剤に懸濁し、過剰のジオール及び他の成分を除去するために多数回沪過することにより回収される。

本発明で有用なグリシジルグリコシドは、3- ハロ -2- ヒドロキシプロビルグリコシ

ドをアルカリ金属水酸化物と反応させてエポキシド基を形成することにより作ることができる。典型的にはグリコシドは、冷却しながらアルカリ性水溶液と混合される。混合物を酸で中和し、次に形成した金属塩を沈殿させるためにアルコールに溶解する。沪過後に、アルコール及び水を減圧蒸留により除くことによつてグリシジルグリコシドを回収できる。

用いられるハロゲン化プロパンジオールとしては、3- クロル -1,2- ブロバンジオール及び 3- プロム -1,2- ブロバンジオールが挙げられる。クロル誘導体の使用が、その市販入手容易及びコストの故に好ましい。用いられる特定のサツカライト及びハロゲン化プロパンジオール中へのその溶解度が、必要な反応剤の最少量を決めるであろう。1 : 1.4 のような少さなサツカライト対ジオール比が用いられてきたが、好ましい比は少なくとも 1 : 3 ~ 1 : 6 、最も好ましくは 1 : 5 である。上述したよう IC 、モノサツカライト、及

び還元性炭素原子を含む約 20 個までのサツカライト単位のポリサツカライトを本発明で用いられる。サツカライト単位の数が増すと共にポリサツカライトはより低反応性となり、かなりの減成を起す好ましくない高い温度を用いずに 3- ハロ -1,2- ブロバンジオールに溶解するのがより困難となる。

グリコシド製造において任意のカチオン交換樹脂を用いられる。適當な交換樹脂としては、スルホン化架橋ポリスチレンたとえば市販入手できる Amberlite IR-120 ( 商標 , Rohm and Haas 社 ) 、 Dowex 50 ( 商標 , Dow Chemical 社 ) 及び Permutit Q ( 商標 , Permutit 社 ) ；スルホン化フェノール類たとえば Doulite C-3 ( 商標 , Diamond Shamrock 社 ) ；及びスルホン化炭たとえば Zeo Karb H ( 商標 , Permutit 社 ) が挙げられる。好ましいカチオン交換樹脂は Dowex 50 である。ここで有用な樹脂の量は、サツカライト 2 ~ 8 重量部当り約 1 部の樹脂、好ましくはサツ

カライト4~5重量部当り1部の樹脂である。

モノ及びポリサツカライドグリコシド反応剤はここで、天然のポリサツカライドたとえば任意の植物源から誘導された澱粉及び澱粉転化生成物；澱粉エーテル及びエステル；セルロース及びセルロース誘導体及び種々の植物ガム及びガム誘導と反応することができる。

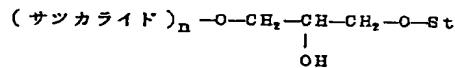
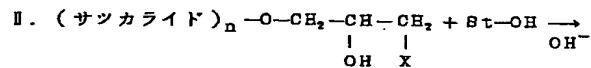
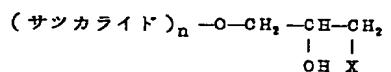
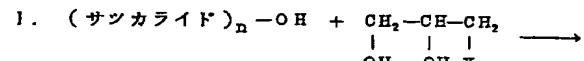
#### B 新規な澱粉エーテルの製造

本発明で澱粉エーテル誘導体を調製するのに用いられる澱粉ベースは、任意の植物源たとえばコーン、ポテト、甘しょ、小麦、米、サゴ、タピオカ、ワキシイメイズ、ソルガム、高アミロース~~ゴ~~ンなどから導くことができる。

任意の澱粉ベースから誘導された転化生成物、たとえば酸及びノ又は熱の加水分解作用により作られたデキストリン；次亜塩素酸ナトリウムのような酸化物での処理により作られた酸化澱粉；酵素転化又は温和な酸加水分解により作られた流動性又はウス手ノリ澱粉；

及びエーテル及びエステルのような誘導澱粉も含まれる。澱粉ベースは、顆粒澱粉又は糊化澱粉すなわち非顆粒澱粉であることもできる。

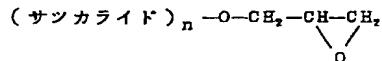
ハロヒドリングリコシド反応剤の調製及び澱粉とそれの反応は、各々式I及びIIにより示すことができる：



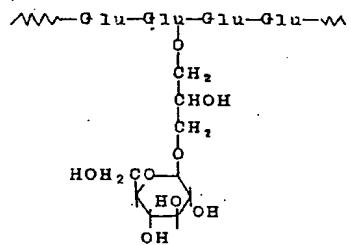
ここで $(\text{サツカライド})_n - \text{O}-$ はモノ又はポリサツカライドを示し、○は末端サツカライド環中のグリコシド炭素原子に結合しており、Xは塩素又は臭素であり、St-Oは澱粉

分子を示し、コは1~20である。

ハロヒドリングリコシド、又は下記の構成



で示されるグリシジルグリコシド反応剤のどちらでも用いることに留意しなければならない。なぜなら、エーテル化反応はアルカリ条件下でのみ、ハロヒドリン基が先ずエポキシドの形に転化された後に進むからである。たとえば3-ハロ-2-ヒドロキシルプロピルグルコグリコシド又はグリシジル-グルコグリコシドと反応された澱粉は、下記のようなランダムに存在するサツカライド側鎖を持つ新規な澱粉エーテルを与える。



ここでグルコグリコシドのグルコース単位は、グルコース分子のC<sub>1</sub>炭素原子にアセタール結合により結合されていることが見られるであろう。

澱粉分子は、各々グリコシド反応剤と反応しうる3つの遊離ヒドロキシル基を持つところの(4つの遊離ヒドロキシル基を含む、非還元性末端グルコース単位を除く)多くの無水グルコース単位から構成されるポリサツカライドであることを当業者は知っているであろう。すなわち、そのような置換の数又は置換度(DS)は、特定の澱粉、反応剤対澱粉の比、及びある程度反応条件によつて変るであろう。また、無水グルコース単位内のヒドロキシル基の各々の相対的反応性は同じでないことが知られているので、あるものが他のものより反応剤とより反応性であることはあります。

グリコシド反応剤のサツカライド部分がまた、遊離のヒドロキシル基を含む。従つて、

アルカリ触媒されるポリサツカライドエーテル化反応においてグリコシド反応剤が別の反応剤分子と反応する可能性があることが理解されなければならない。そのような反応は、澱粉又は他のポリサツカライド分子と反応し、未反応グリコシル基をまた含むサツカライド含有分子を与える。

澱粉反応は、たとえば水性反応媒体、有機溶媒媒体を用いる多くの公知のやり方、又は湿つた澱粉ケーキをグリコシド反応剤で含浸し次に乾熱にさらす乾熱反応法などにより実施できる。

好ましい方法においては、反応は澱粉ベースの水性スラリー又は水性分散物を用いて水性媒体中で実施される。グリコシド反応剤は、固体として又は水性溶液として反応混合物に加えることができる。溶液の好ましい濃度は、反応剤重量に基づいて20～50重量である。別のやり方ではグリコシド反応剤溶液は、その澱粉ベースへの添加前に含むアルカリ性の

pHにされる。これは十分なアルカリの添加により行われる。別の方では、乾いた澱粉をグリコシド反応剤のアルカリ性溶液に加えることができる。

ここで澱粉との反応に用いられるグリコシド反応剤の量は、用いられる澱粉ベース、用いられるグリコシド反応剤、最終生成物において望まれる置換度及び、ある程度、用いられる反応条件、などのような因子に依存して、乾燥澱粉重量に基づき約0.1～100重量%で変るであろう。

澱粉反応は、アルカリ条件下で、11～13のpH、好ましくは11.4～12.4で行われる。アルカリは、グリコシド反応剤の添加先に又は後に、澱粉スラリー又は分散物に加えることができる。pHは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウムなどの添加により簡単に制御される。好ましい塩基は水酸化ナトリウムである。

顆粒澱粉との反応を行う場合、反応を乾燥澱粉に対して約10～40重量%の量の塩たとえば硫酸ナトリウムの存在下で行うことがときに望ましいものであります。硫酸ナトリウムの存在は、澱粉の膨潤を抑制するように働き、より渾過しやすい生成物を与える。硫酸ナトリウムは、水酸化カルシウム反応においては用いられない。

反応混合物は、望ましい反応条件下で搅拌される。反応時間は、用いられるグリコシド反応剤の量、温度、pH、反応の規模及び望む置換度のような因子に依存して0.5～20時間で変わりうる。一般に、反応時間の好ましい範囲は6～16時間である。

反応は、20～95℃、好ましくは25～45℃の温度で行われる。水性媒体中の顆粒澱粉において約60℃より上の温度の使用は、顆粒膨潤及び渾過困難又は澱粉糊化を結果することが当業者には理解されよう。より高い反応温度が望まれる例では、膨潤を除ぐために水混和性

溶剤を含む水性溶液を用いることができる。

反応完了後に反応混合物のpHを、任意の市販の酸たとえば塩酸、硫酸、酢酸などにより3～7の値に調節する。そのような酸は希水溶液として簡単に添加できる。

この新規な誘導体の回収は容易に行うことができ、用いられる特定の方法は澱粉ベースの形に依存する。すなわち、顆粒澱粉は、渾過により回収され、場合により残留塩を除くために水で洗われ、そして乾燥される。顆粒澱粉生成物はまた、非顆粒生成物（すなわち糊化した）を形成するためにドラム乾燥、スプレー乾燥、又は糊化とアルコール沈澱による単離、又は凍結乾燥することができる。澱粉生成物が非顆粒であれば、それは残留する塩を除くために透析により精製し、アルコール沈澱、凍結乾燥又はスプレー乾燥により単離できる。

糊化後の水溶液中の本発明の新規誘導体の観察は、本発明のグリコシド反応剤は澱粉生成物を安定化し、しかし禁止しないことを示す。

との大いに望ましい特性は、本発明の誘導体をたとえれば種々のサイジング、コーティング、増粘及び接着剤分野で使用することを可能にする。

水性溶液中の澱粉顆粒の糊化温度は、特定の澱粉のタイプによる。澱粉の糊化温度に達すると、顆粒は分子間水素結合が弱くなり崩壊するので膨潤しはじめる。

澱粉顆粒が膨潤し続けると、対応して透明性、溶解性及び粘度の増加が見られる。

顆粒の澱粉分子への種々の置換基の導入は、<sup>1)</sup> 頭粒を互いに保持する会合結果を妨害する。そのようにして、従来における無水酢酸及びプロピレンオキサイド、及び本発明のグリコシドのようない官能性反応剤による澱粉の誘導体化は、澱粉の糊化温度を低下させる。非誘導体化澱粉ベースに比べる加工澱粉の糊化温度は、澱粉生成物の誘導体化度の定性的尺度である。種々の温度で澱粉懸濁物の粘度を測るのに用いられる装置であるラベンドービスコーアミログラフはまた、糊化温度を決定するにも有用である。

そのような測定の方法を以下で述べる。

#### 6 新規なガムエーテルの開発

植物源から導かれた任意の天然ガムを本発明で用いよう。酸、熱、剪断、及び／又は酵素の加水分解作用から得られたガム減成生成物；酸化ガム、誘導体化ガムたとえばエステル又はエーテル；他の典型的な炭水化物誘導体もここで用いられるのに適している。ポリガラクトマンナンガムの使用が好ましい。これらガムは、長鎖のマンノース単位及びガラクトース単位の单一単位側鎖から主に成るヘテロポリサツカライドである。それらは一般に、植物 Leguminosae (マメ科) の或る種々たとえばグアード、いなごまめ、*honey locust* (さいちかの類)、火炎樹 (blame tree) の種子の胚乳中に見い出される。それらは、胚乳スプリットすなわち強く、もろくない胚乳部分の形で (米国特許第 3132681 号、1964 年 5 月 12 日、J.L. Keen, <sup>2)</sup> スプリトを分離する方法参照)、又は好ましくは精

製した又は精製しない挽いた胚乳の形で (米国特許第 2,891,050 号、1959 年 6 月 16 日、G.W. Elverum, 及び第 3,455,899 号、1969 年 7 月 15 日、J.L. Keen 参照) 用いることができる。

最も好ましいガムは、市販入手容易の故にグアーガム及びいなごまめガムである。グアーガムは主に、直鎖マンナンであり、そこでマンノース単位は 1,4- $\alpha$ -グリコシド結合で結合され、ガラクトース分枝が別のマンノース単位上の 1,6 結合により起る (ガラクトース対マンノース比 = 1 : 2)。もし望むなら、グアーガムは、米国特許第 4,031,306 号 (1977 年 6 月 21 日、R.N. DeMartino) 明細書に従い精製でき、その場合残留窒素含量は約 0.7 % から 0.1 % 未満に減少するであろう。いなごまめガムはグアーガムと類似の構造を持ち、ガラクトース対マンノース比は 1 : 4 であり、しかし分枝は規則正しく間隔を置かれていない。

ガム分子は、特定のガム、用いられる反応剤

の量、及び反応条件のようを因子に依存して種々の反応性で反応剤と反応し、平均三つの利用し、ヒドロキシル基を各々持つ多くの無水糖単位を含むポリサツカライドであることを当業者は理解するであろう。

本発明の方法において反応は、固体のポリガラクトマンナンガムと接触する水混和性溶剤及び水溶性反応剤の水性溶液から成る二相反応系中で行われる。水含量は、迷んだ水混和性溶剤に依存して 10 ~ 60 重量 % でありうる。もしあまりに多くの水が反応系中に存在すると、ガムは膨潤し又は溶解し、それによりガム誘導体の回収及び精製を複雑にする。

水混和性溶剤は、搅拌及びポンプ移送できるガム懸濁物の調製のために十分な量で加えられる。水混和性溶剤対ガムの重量比は、1 : 1 ~ 10 : 1、好ましくは 1.5 : 1 ~ 5 : 1 で変わることができる。

本発明で用いられる適当な水混和性溶剤としては、アルカノール、グリコール、環状及び非

環状アルカリエーテル、アルカノン、ジアルキルホルムアミド及びこれらの混合物が挙げられる。典型的な溶剤は、メタノール、エタノール、イソブロボノール、第二ペンタノール、エチレングリコール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、及びジメチルホルムアミドである。

ガムとの反応で用いられるグリコシド反応剤の量は、用いるガム、用いる反応剤、最終生成物で選まれる置換度、及びある程度用いる反応条件のような因子に依存して、乾燥ガム重量に対して約0.1～100重量%であろう。

グリコシド反応剤は、固体として又は水性溶液として反応混合物に加えることができる。溶液の好ましい濃度は、反応剤の重量に対して20～50重量%である。別の方ではグリコシド反応剤溶液を、ガムへの添加前に望むアルカリ性の端とす。これは十分なアルカリの添加により達成される。更に別の方では、乾いたガムを、水及び水混和性溶剤を含むグリコシ

ド反応剤のアルカリ性溶液に加えることができる。

ガム反応は、アルカリ性条件下で行われる。アルカリは、反応剤の添加前又は後にガム懸濁物に加えることができる。典型的なアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウムなどが挙げられる。好ましいアルカリは水酸化ナトリウムである。アルカリのある物は反応物として働く、すなわちガムが反応剤と反応したとき形成される塩酸を中和し、アルカリのある物は触媒として働く。従つて過剰のアルカリが、反応を触媒するため必要とされる。触媒として働く過剰のアルカリは、ガムの重量に対して約0.05～20重量%の量で変りうる。この過剰アルカリは、ガムエーテル化反応の間に消費されない。

反応は、15～100℃、好ましくは20～60℃の温度で行われる。反応混合物は、望ましい反応条件下で搅拌される。反応時間は、用

いられるグリコシド反応剤の量、安定性及び反応性、温度、等、反応の規模、及び望む置換度のような因子に依存して0.5～20時間で変りうる。一般に、好ましい反応時間の範囲は3～16時間である。

反応終了後に、過剰アルカリを酸たとえば塩酸、硫酸、酢酸、クエン酸などで中和することが好ましい。

エステル化反応の終了後に、新規なガムエーテル誘導体は、遠心分離又は沪過により反応混合物から分離される。そのように回収された固体誘導体は好ましくは更に処理され、水混和性溶剤の水性溶液で洗うことにより精製され、次に同じ溶剤のより水に富む形の溶液で洗われる。

以下の実施例で、特記をき限り総ての部及びパーセントは重量に基づき、総ての温度はセ氏である。樹粉誘導体の糊化温度は、下記の手順で決定された。

#### 糊化温度測定

70.4gの樹粉（乾燥樹重量について）、及

び400.0gの供給物全重量が得られるような重量の蒸留水から成るスラリーをブラベンダーピスコアミログラフに入れる。スラリーを30℃に加熱し、次に1分間当たり1.5℃の速度でゆっくり加熱する。糊化温度は、スラリーが100ブラベンダー単位の粘度に達した時の温度として記録される。

#### 実施例1

本実施例は、3-クロル-2-ヒドロキシブロビルグルコグリコシドの調製を例示する。

凝縮器、機械的搅拌装置及び加熱手段を備えた0.5l丸底フラスコに、80g(0.44モル)のテキストロース、237g(2.15モル)の3-クロル-1,2-プロパンジオール、及び20gのDowex 50W-X8カチオン交換樹脂(1.9mg/g/ml)を加えた。混合物を60℃に加熱し、この温度で16時間搅拌した。反応混合物を冷却し、次に樹脂を除くためにガーゼ布で沪過した。

反応混合物は明澄で淡黄色であつた。未反応ジ

オールを、80℃、2mmHgでの減圧蒸留により除去した。吸湿性の固体生成物をアセトン中にスラリー化し、残つた不純物を除去するために三回沪過し、次に減圧デシケーター中で乾燥した。軽いベージュ色のグリコシドが80%収率(理論値に対して)で回収された。 $^{13}\text{C}$  NMRスペクトル分析は、92及び96ppmでの還元性炭素原子へミアセタールシグナルの不存在を示した。アセタール結合に対応する100.2及び104.3ppmでグリコシド炭素を示すシグナルが記録された。有機塩素分析は、グリコシドの分子量272.54に対して予期される値13.02%の代りに11.5%有機塩素を示した。これは、少程度のオリゴサツカライト形成が起き、グルコグリコシドならびに少量のオリゴサツカライトグリコシドの両者を含む生成物をもたらした事を示す。

## 実施例2(比較例)

この実施例は、実施例1でのカチオン交換樹脂の代りに強酸触媒を用いることによる3-ク

ロル-2-ヒドロキシプロピルグルコグリコシドの調製を例示する。

米国特許第3,931,148号(先に引用した)に記載されるこれらと同様の手順を用いた。凝縮器、機械的搅拌装置及び加熱手段を備えられた1ℓ丸底フラスコに、90g(0.5モル)のデキストロース、55.3g(0.5モル)の3-クロル-1,2-プロパンジオール及び0.5gの濃硫酸を加えた。

搅拌下に混合物を94~102℃に加熱し(大気圧下)、この温度で10分間保つた。スラリーは明澄になり、アンバー色であつた。30分間かけて、フラスコの内容物から、約110℃の温度及び3mmHgの圧力での減圧蒸留により水及び未反応ジオールをストリップした。室温に冷却したら、暗褐色の生成物が固化した。 $^{13}\text{C}$  NMRスペクトル分析は、92.2及び96.8での二つのピークを示し、約25%の未反応グルコースの存在を示す。

## 実施例3

この実施例は、3-クロル-2-ヒドロキシプロピルグルコグリコシドからのグリシジルグルコグリコシドの調製を例示する。

実施例1のグリコシドの合計32gを、マグネチックスターを備える250ml丸底フラスコ中で30mlの水に溶解した。フラスコ及び内容物を氷水浴中で冷却した。冷却しながら、20mlの水中の水酸化カリウム3.70gの溶液をグリコシド溶液に約1時間かけてゆっくり加えた。混合物が室温にあたたまるのを許し、12のpHが記録された。

1Mの塩酸で混合物を中和し、冷蔵庫で一夜貯蔵した。儀か塩基性の混合物を再中和し、次にグリコシドを<sup>可溶</sup>安定化するために250mlのメタノールに溶解して作られた塩化カリウム塩を沈殿した。沪過後にメタノール及び水を減圧蒸留で除去してグリシジルグリコシドを残した。エボキシド官能性の存在は、"Organic Analysis", Vol.1, J. Mitchell Jr. 編(InterScience Publishing Inc. New York, 1953), ページ

132~134に記載される水性塩化マグネシウム塩化水素化により確認された。

## 実施例4

この実施例は、キシロースの3-クロル-2-ヒドロキシプロピルグリコシドの調製を例示する。

実施例1に記載した反応及び回収手順に従い、40g(0.27モル)のD-キシロース(ペントース)を90ml(1.05モル)の3-クロル-1,2-プロパンジオールと、10gのDowex 50W-X8樹脂(日+形)の存在下で合計6時間反応させた。

$^{13}\text{C}$  NMRスペクトル分析は、アセタール結合に対応する99.5及び104.2ppmでグリコシド炭素を示した。純キシロースの還元性炭素に対応する91.9又は96.3でのシグナルは存在せず、これは生成物中に遊離キシロースが残っていないことを示す。クロルメチル炭素シグナル(46.8ppm)及びグリコシド炭素シグナルの積分は、生成物の約50%がオリゴサツカラ

イドグリコシドとして存在することを示した。

#### 実施例 5

この実施例は、10のDEを持つと云われる、10のグルコース単位を含むマルトデキストリンの3-クロル-2-ヒドロキシプロビルグリコシドの調製を示す。

実施例1の手順を繰返すが、但し、反応時間は6時間に減らし、減圧蒸留段階は省略された。マルトデキストリングリコシドが84%の収率(理論値に対し)で回収された。グリコシド生成物のC<sup>13</sup> NMRスペクトルは、マルトデキストリンの還元性炭素原子のヘミアセタール形に対応する信号を示さなかつた。マルトデキストリンのα-及びβ-グリコシド炭素結合に対応する98.6, 99.9, 及び102.8 ppmで信号が記録された。分析は、DE10グリコシドの分子量に対して予期される2.15%に対し2.62%の化合物の有機塩素含量を示した。

#### 実施例 6

この例は、5のDEを持つと従来云われてい

る20のグルコース単位を含むマルトデキストリンの3-クロル-2-ヒドロキシプロビルグリコシドの調製を例示する。

実施例1の手順を、5のDEを持つマルトデキストリン(Anheuser Busch社より)を用いて繰した。但し、減圧蒸留段階は省略された。

3-クロル-1,2-プロパンジオール中での60℃でのより高い分子量のマルトデキストリンの溶解度が低いので、温度は80℃に上げられた。分散してから混合物を60℃に冷却し、5時間反応させた。合計反応時間は6時間であつた。

C<sup>13</sup> NMR分析は、還元性炭素原子の存在を示さなかつた。マルトデキストリンポリマー鎖のクロルメチル炭素シグナル及びα-グリコシド(1,4)炭素(各々、46.6及び100.7 ppmで)を積分すると、1:20の予期される比の代りに1:15の比を示した。このことは、備かの減成により生じたく分低分子量のクロルヒドリングリコシドの存在を示す。サンプルの有機塩素分析(分子量に基づき予想値1.02%に対

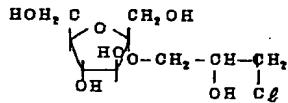
して、1.77%)は、このデータを確認する。

同様のグリコシドを、上述のAnheuser Buschのデキストリンと比較して高度に分析したマルトデキストリン(DE5)を用いて調製した。

#### 実施例 7 及び 8

各々マルトースとフルクトースを用いた実施例7及び8の3-クロル-2-ヒドロキシプロビルグリコシド生成物の調製のために用いた手順は、反応時間を6時間に短かくした他は、実施例1のそれと本質的に同じであつた。

下記のフルクトグリコシドは、フルクトース分子のC<sub>2</sub>炭素にケタール結合を持つグリコシド反応剤の例を示す。



#### 実施例 9

この例は、コーンスターを実施例1からの3-クロル-2-ヒドロキシプロビルグルコグリコシドと反応させて、合成のホモポリサツカ

ライドを調製することを示す。

100部のコーンスターと7部の3-クロル-2-ヒドロキシプロビルグルコグリコシド(乾燥基準)を、1.6部の水酸化ナトリウムと20部の硫酸ナトリウムと150部の水の溶液に加えた。混合物を40℃で16時間搅拌した。次にpHを、9.3%塩酸水溶液の添加により12.0から5.5に下げた。澱粉誘導体を沪過して回収し、酸性の水(pH 5.5)で3回洗い、風乾した。

誘導体化澱粉生成物又はその未誘導体化ベースの7.7%(乾燥基準)を含む水性スラリーを比較のために、沸騰水浴中で20分間煮た。

糊化した物を検査の前に、室温に一夜置いた。コーンベースの物はしつかりしたゲルを作つた。一方、誘導体化澱粉の物はゲルを形成せず、安定化されていた。糊化温度データを表1に示す。

#### 実施例 10

この例は、ワキシイメイズ澱粉を実施例1からのグルコグリコシドと反応させて合成ホモポリサツカライドを作ることを例示する。

表 I

澱粉ベース	グルコグリコシド%*	糊化温度℃
コーン	0	71
コーン	7.0	66
コーン	14.0	64.5
ワキシイマイズ	0	69
"	8.5	66
"	17.0	64
タピオカ	0	65
"	6.5	62
"	13.0	59.5
ポテト	0	62
"	6.5	59
"	13.0	55

\* 乾燥重量基準

実施例 1-2

コーンスターーチを、実施例 9 の反応手順を用いて実施例 5 のマルトデキストリン - 10 グリコシドの 3.0 部（そのままで）と反応させた。

澱粉誘導体は 65 ℃ の糊化温度を持ち、未糊化ベース澱粉のそれは 69 ℃ であつた。

実施例 1-3

この例は、カチオン性コーンスターーチを実施例 1 のグリコグリコシドと反応させて合成ホモポリサツカライドを作ることを例示する。

カチオン性澱粉エーテル誘導体は、2-ジエチルアミノエチルクロライト塩酸塩の 5.0 % 水溶液の 6.3 部と 2.0 部の水酸化カルシウムの合計を 100 部のコーンスターーチと 1.25 部の水のスラリーに加えて作つた。混合物を 40 ℃ で 6 時間攪拌し、pH を 9.3 % 塩酸水溶液で 3.0 に下げた。それを沪過で回収し、水で三度洗い、風乾し、そして実施例 8 と同様に 7.5 % グルコグリコシドで処理した。

カチオン性澱粉の糊化温度は 64.5 ℃ であつた。グリコシド反応剤での処理後に生成物は 63 ℃ の糊化温度を持つた。

実施例 1-4

この例は、架橋ワキシイマイズ澱粉を実施例

1 のグルコグリコシドと反応させて合成ホモポリサツカライドを作ることを示す。

架橋澱粉は、100 部のワキシイマイズを 0.8 部の水酸化ナトリウム及び 150 部の水の溶液に密閉できる容器中で加えて作つた。澱粉スラリーに 0.025 部のエピクロルヒドリンを加えた後すばやく容器を閉じた。混合物を 40 ℃ で 16 時間攪拌し、冷却し、次に 9.3 % 塩酸水溶液で pH を 5 に下げた。それを沪過で回収し、水で洗い、乾燥し、実施例 8 と同様に 7.5 % グルコグリコシドで処理した。

架橋澱粉の糊化温度は 69 ℃ であつた。グリコシド反応剤での処理後に澱粉生成物は 66.5 ℃ の糊化温度を持つた。

実施例 1-5

この例は、グリーガムを実施例 1 からの 3-クロル-2-ヒドロキシプロピルグルコグリコシドと反応させて合成ヘテロポリサツカライドを作ることを例示する。608 のイソプロパンール及び 17.5 % の水酸化ナトリウム水溶液

18.2 g の合計を、機械的攪拌装置及び凝縮器を備える 250 毫リットルフラスコに入れた。攪拌しながら 50 g の未精製グアーガム、次に 10 g のグリコシド（乾燥基準で 8.0 g）を加えた。反応混合物を 60 度で 6 時間攪拌し、室温に冷却し、次にクエン酸で中和（pH 6.5）した。この新規なグアーガム誘導体を沪過して回収し、70% エタノール水溶液で三回及びエタノールで一回洗い、次に風乾した。

グアーガム上のグルコースグリコシド誘導体化の存在を確定的に分析するために、誘導体の一部を塩酸で加水分解して、グアーガムの大部分をマンノース及びガラクトースのそのモノサツカライド単位へと分解した。加水分解したサンプルを更にロートリメチルシリル-イミダゾールで誘導体化し、SP2100 カラムを用いてガスクロマトグラフィ/マススペクトロメトリーで分析した。サンプルは 40 毫リットル/分の流速で 185 度で評価された。グリコシド誘導体化からのα-及びβ-グルコースの両者のシグナルがグア

ーからのガラクトース及びマンノースシグナルと共に同定された。

#### 実施例 16

この例は、グアーガムを実施例 5 のマルトデキストリン-10 グリコシドと反応させて合成ヘテロポリサツカライドを作ることを例示する。

50 g のイソプロパノール及び水酸化ナトリウムの 16% 水溶液の 11.6 g を含む実施例 15 記載の装置に、未精製のグアーガム 30 g を加えた。次にマルトデキストリン-グリコシド（そのままで 10 g）を加えた。反応混合物を 60 度に 16 時間保つた。混合物を冷却し、次にクエン酸で pH 6.5 に調節し、沪過し、エタノールで洗つた。

グアーガム誘導体の 1% 固体水性分散物を透析した。分散している誘導体を次に  $\beta$ -アミロース（ポリグルコースをジサツカライドマルトース単位に分解するために特異的な酵素）で処理して、グア分子上のマルトデキストリン側鎖を分

解し、ガラクトマンナン構造はそのまま残した。分散物を再び透析した。透析物をロートリメチルシリル-イミダゾールで処理し、上述したようにガスクロマトグラフィで分析した。マルトースならびに少量のα-及びβ-グルコースのシグナルが同定され、これらは統てグリコシド誘導体化に帰されうる。

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史